

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 2 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 1 5 7 3 4  
Application Number:

[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 1 5 7 3 4 ]

願            人  
Applicant(s):            矢崎総業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年   5 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 2 8 7 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P047405  
【提出日】 平成16年 1月23日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B02J 2/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 番地 矢崎部品株式会社内  
    【氏名】 加藤 孝幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 番地 矢崎部品株式会社内  
    【氏名】 谷口 智啓  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1 - 1 4 長崎大学内  
    【氏名】 江頭 誠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1 - 1 4 長崎大学内  
    【氏名】 清水 康博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1 - 1 4 長崎大学内  
    【氏名】 兵頭 健生  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1 - 1 4 長崎大学内  
    【氏名】 神谷 和孝  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006895  
    【氏名又は名称】 矢崎総業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100105647  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小栗 昌平  
    【電話番号】 03-5561-3990  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100105474  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 本多 弘徳  
    【電話番号】 03-5561-3990  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108589  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 市川 利光  
    【電話番号】 03-5561-3990  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100115107  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高松 猛  
    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 濱田 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-113122

【出願日】 平成15年 4月17日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-336960

【出願日】 平成15年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002922

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムと、界面活性剤または有機酸とを含む水溶液に超音波を照射して微小液滴を霧状に発生し、発生した微小液滴を気流により所定粒径以下の微小液滴のみを焼成炉に導入して空気中で焼成することを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法。

**【請求項 2】**

硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの濃度が 0.1～1.0 Mであることを特徴とする請求項 1 に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

**【請求項 3】**

硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウム 1 モルに対し、界面活性剤を 0.0005～0.05 モルまたは有機酸を 0.03～0.05 モル添加することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

**【請求項 4】**

有機酸がクエン酸、アミノ酸またはリンゴ酸であることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

**【請求項 5】**

界面活性剤が、重量平均分子量 2500～6000 のオレフィン系高分子であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

**【請求項 6】**

得られたアルミナ中空粒子を、更に再焼成することを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】アルミナ中空粒子の製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明はアルミナ中空粒子の製造方法に関し、より詳細には、アルミナ中空粒子の粒径制御が可能で、かつ中実粒子の生成を抑えて中空粒子の生成率が高い製造方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

例えば、材料の軽量化や強度の増強等を目的として、金属等の母材にセラミックス粒子を分散させた複合材料が広く使用されている。中でも、アルミナ中空粒子は、低い熱伝導性と高い熱安定性を備え、また熱間荷重軟化温度や熱間弾性係数、再熱収縮が小さい等の特性を有することから、材料に高付加価値を付与する機能性フィラーとして注目されている。

【0003】

アルミナ中空粒子の製造方法の一つとして、最近、硝酸アルミニウム水溶液に超音波を作用させて硝酸アルミニウム水溶液の微小液滴を霧状に発生させ、この微小液滴を焼成炉に導いて焼成する超音波噴霧熱分解法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この超音波噴霧熱分解法によれば、微小液滴が瞬時に焼成されるため、真球に近い、微小なアルミナ中空粒子が得られる。

【特許文献1】特開平7-267613号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の超音波噴霧熱分解法では、超音波の作用により発生した微小液滴をそのまま焼成炉に送っているため、粒径の異なる種々の中空アルミナ粒子が混在しており、複合材料の原料とするために分級作業を別途必要としている。また、中実のアルミナ粒子の生成割合が多く、中空粒子の生成率が低いという問題がある。

【0005】

従って、本発明の目的は、中空アルミナ粒子の粒径制御が可能で、かつ中実粒子の生成を抑えられて中空粒子の生成割合が高い中空アルミナ粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、硝酸アルミニウム水溶液または酢酸アルミニウム水溶液に界面活性剤または有機酸を添加することにより、中空粒子の生成割合を格段に高まることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、上記目的を達成するために、下記に示すアルミナ中空粒子の製造方法を提供する。

(1) 硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムと、界面活性剤または有機酸とを含む水溶液に超音波を照射して微小液滴を霧状に発生し、発生した微小液滴を気流により所定粒径以下の微小液滴のみを焼成炉に導入して空気中で焼成することを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法。

(2) 硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの濃度が0.1～1.0Mであることを特徴とする上記(1)に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

(3) 硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウム1モルに対し、界面活性剤を0.0005～0.05モルまたは有機酸を0.03～0.05モル添加することを特徴とする上記

(1) または(2)に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

(4) 有機酸がクエン酸、アミノ酸またはリンゴ酸であることを特徴とする上記(1)～(3)の何れか1項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

(5) 界面活性剤が、重量平均分子量 2500～6000 のオレフィン系高分子であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

(6) 得られたアルミナ中空粒子を、更に再焼成することを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

#### 【発明の効果】

##### 【0008】

本発明によれば、粒子径が揃った中空のアルミナ粒子を従来よりも格段に高い収率で得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0009】

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

##### 【0010】

本発明のアルミナ中空粒子の製造方法は、超音波噴霧熱分解法を基本とする。即ち、図 1 (A) は本発明の製造方法を実施するために好適な装置の一例を示す概略構成図であるが、先ず、貯蔵容器 10 に充填した硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムと、界面活性剤または有機酸を含む原料水溶液 1 に、超音波発生器 11 から超音波を照射して原料水溶液 1 の微小液滴 1a を霧状に発生させる。それと同時に、空気導入管 12 を通じて一定量の空気を貯蔵容器 10 に導入し、発生した微小液滴 1a を供給管 13 の内部を上昇させて液滴選別部 14 に送る。

##### 【0011】

上記の原料水溶液 1 において、硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの濃度は 0.1～1.0 M が好ましい。また、界面活性剤の含有量は硝酸アルミニウム水溶液または酢酸アルミニウム 1 モルに対して 0.0005～0.05 モルが好ましい。

##### 【0012】

界面活性剤としては、硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムとともに水溶液を形成し得るものであれば特に制限することなく使用可能であるが、分子量が大きいものほど、アルミナ中空粒子の収率が高まるようになり、添加量を減じることが可能になる。好ましい界面活性剤は、重量平均分子量 2500～6000 のオレフィン系高分子であり、より好ましくは重量平均分子量 2800～5000 のオレフィン系高分子である。具体的には、重量平均分子量が前記範囲のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、オレイン酸アミドエトキシレート、脂肪族アルコールエトキシレート等が好適である。

##### 【0013】

有機酸の中ではカルボン酸が好ましく、特にクエン酸、アミノ酸、リンゴ酸が好適である。これら有機酸は、それぞれ単独で使用してもよく、適宜組み合わせ使用してもよい。また、有機酸の含有量としては、硝酸アルミニウム水溶液または酢酸アルミニウム 1 モルに対して 0.03～0.05 モルが好ましい。原料水溶液 1 の組成を、このように調整することにより、機械的強度に優れたアルミナ中空粒子が、高収率で得られる。

##### 【0014】

液滴選別部 14 は、図 1 (B) にも拡大して示すように、本体 15 の中心に向かって水平に挿入された空気導入管 16 を備えている。そして、この空気導入管 16 を通じて本体 15 に一定量の空気を導入することにより、供給管 13 を通じて本体 15 に流入し、浮遊している微小液滴 1a を気流により焼成炉 20 の炉管 21 に送り出す構成となっている。従って、本体 15 の内部を浮遊する微小液滴 1a の中で、空気導入管 16 の位置よりも上方を浮遊する、より軽量の、即ちある粒径以下の微小液滴 1b だけが気流により炉管 21 に送り出される。

##### 【0015】

炉管 21 はヒータ 22 により焼成温度、例えば 1200～1300℃に維持されており、微小液滴 1b は、この炉管 21 を通過する間に分解、焼成されてアルミナ中空粒子 30 となり、炉管 21 の端部に堆積する。ここで、焼成炉 20 における熱分解・焼成時間は、液滴選別部 14 において空気導入管 16 から供給される空気量により調整される。また、

熱分解、焼成に伴い発生したガス ( $\text{NO}_x$ ) は、適当なアルカリ 40 で洗浄した後、回収される。

#### 【0016】

上記の分解焼成機構は、図 2 に模式的に示すように、硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの分子 30 m と、界面活性剤または有機酸とを含む原料水溶液の微小液滴 1 b は、先ず、その外周部分に存在する硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの分子 30 m が瞬時に酸化されて生成したアルミナ 30 c によって外殻が形成され、それと同時に外殻の内部には硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの分子 30 m と、界面活性剤または有機酸とを含むゲル 30 b が生成する。このゲル 30 b は、界面活性剤または有機酸的作用により硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの分子 30 m 同士が凝集することがなく、適度の間隔で分散したものとなる。しかし、従来の方法では界面活性剤または有機酸を含まないため、ゲル 30 b 中で硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの分子 30 m 同士が凝集し、中実のアルミナ粒子が生成しやすくなっていた。

#### 【0017】

次いで、このゲル 30 b が内包する水分を放出し、この放出に伴って硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの分子 30 m が外方へと移動し、その間にアルミニウムイオンが酸化されてアルミナ 30 c が生成し、生成したアルミナ 30 c が上記の外殻の内壁に順次堆積して外殻が厚肉に成長し、最終的に外殻 30 a からなるアルミナ中空粒子 30 になる。このときも、界面活性剤または有機酸的作用により、移動に際して硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムの分子 30 m 同士が凝集することがなく、外殻の内壁各部にアルミナ 30 c が一様に堆積するため、外殻は厚さが均質で、強度的に優れたものとなる。

#### 【0018】

以上のように、本発明の方法によれば、ある粒径範囲にあるアルミナ中空粒子を容易に、高い収率で得ることができる。

#### 【0019】

尚、上記の熱分解・焼成により得られるアルミナ中空粒子は、 $\delta$ -アルミナまたは  $\gamma$ -アルミナが支配的である。そこで、1300℃で1～2時間程度再焼成して、安定な  $\alpha$ -アルミナに転化することが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0020】

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

#### 【0021】

##### (実施例 1)

0.5 M の硝酸アルミニウム水溶液に、界面活性剤としてエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体 (重量平均分子量 2900) を硝酸アルミニウムに対して 0.05 モルとなるように添加して原料水溶液を調製した。そして、図 1 に示す製造装置を用い、下記の処理条件にてアルミナ中空粒子を作製した。

- ・ 空気導入管 12 への空気供給量: 500 mL/分
- ・ 空気導入管 16 への空気供給量: 100 mL/分
- ・ 焼成炉 20 の温度: 1300℃
- ・ 熱分解・焼成時間: 0.032 分

#### 【0022】

得られた粉末を取り出し、X線回折分析を行ったところ、 $\delta$ -アルミナであることが確認された。そこで、粉末を 1300℃で1時間、再焼成した。再焼成した粉末を X線回折分析したところ、 $\alpha$ -アルミナであることが確認された。

#### 【0023】

また、再焼成後の粉末の粒度分布を求め、その結果を図 3 に示した。図 3 から明らかなように、粒径の小さい一部の範囲において中実粒子が生成したとはいえ、全体として高い収率 (86.2%) でアルミナ中空粒子が得られた。

## 【0024】

## (実施例 2)

エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の添加量を 0.0005 モルに変えた以外は実施例 1 と同条件にて処理し、得られた粉末を再焼成した。再焼成後の粉末の粒度分布を求めたところ、図 4 に示すように、実施例 1 と同様に、粒径の小さい一部の範囲において中実粒子が生成したとはいえ、全体として高い収率 (58.2%) でアルミナ中空粒子が得られた。

## 【0025】

## (実施例 3)

界面活性剤に代えて 0.045 モルのクエン酸を用いた以外は実施例 1 と同条件にて処理し、得られた粉末を再焼成した。再焼成後の粉末の粒度分布を求めたところ、図 5 に示すように、実施例 1 と同様に、粒径の小さい一部の範囲において中実粒子が生成したとはいえ、全体として高い収率 (77.9%) でアルミナ中空粒子が得られた。

## 【0026】

## (比較例 1)

界面活性剤を添加することなく、0.5 M の硝酸アルミニウム水溶液のみを用い、実施例 1 と同条件にて処理し、得られた粉末を再焼成した。再焼成後の粉末の粒度分布を求めた。結果を図 6 に示すが、中空粒子 (38.2%) よりも中実粒子 (61.8%) の生成割合の方が大きいことがわかる。

## 【0027】

## (比較例 2)

クエン酸の含有量を 0.025 モルとしたこと以外は実施例 3 と同様にして処理し、得られた粉末を再焼成した。再焼成後の粉末の粒度分布を求めたところ、図 7 に示すように、中空粒子 (31.8%) よりも中実粒子 (68.2%) の生成割合の方が大きいことがわかる。

## 【0028】

## (実施例 4)

重量平均分子量 2900 のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体を硝酸アルミニウムに対して 0.0008 モルとなるように添加した以外は実施例 1 と同条件にて処理し、得られた粉末を再焼成した。再焼成後の粉末の粒度分布を求めたところ、図 8 に示すように、粒径の小さい一部の範囲において中実粒子が生成したとはいえ、全体として高い収率 (65.7%) でアルミナ中空粒子が得られた。

## 【0029】

## (実施例 5)

重量平均分子量 4600 エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体を硝酸アルミニウムに対して 0.0008 モルとなるように添加した以外は実施例 1 と同条件にて処理し、得られた粉末を再焼成した。再焼成後の粉末の粒度分布を求めたところ、図 9 に示すように、粒径の小さい一部の範囲において中実粒子が生成したとはいえ、全体として高い収率 (94.0%) でアルミナ中空粒子が得られた。

## 【0030】

実施例 4 と実施例 5 との比較から、界面活性剤の分子量が高まると、添加量が同一でも中空粒子の収率が高まることがわかる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0031】

【図 1】 (A) は本発明の製造方法を実施するために好適な装置を示す概略構成図であり、(B) は液滴選別部の拡大図である。

【図 2】 本発明の方法におけるアルミナ中空粒子の生成機構を説明するための模式図である。

【図 3】 実施例 1 で得られた再焼成後の粉末の粒度分布を示すグラフである。

【図 4】 実施例 2 で得られた再焼成後の粉末の粒度分布を示すグラフである。



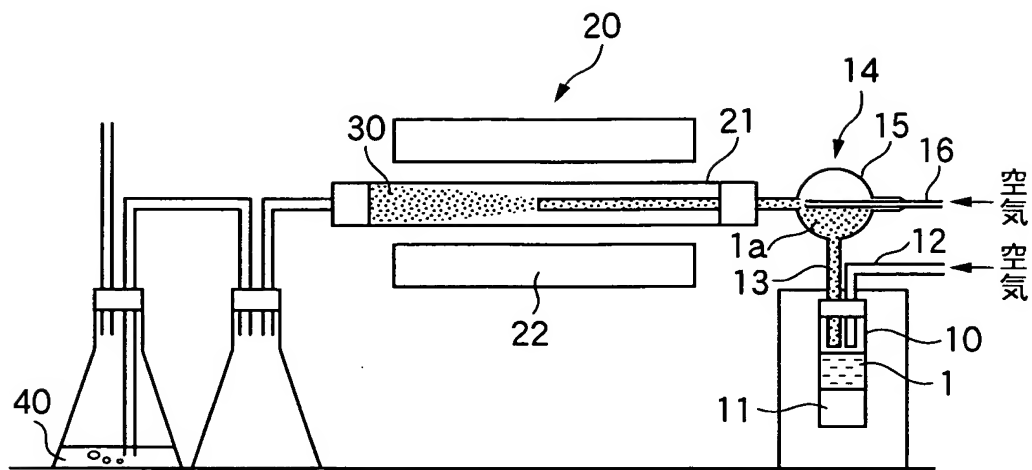
- 【図 5】 実施例 3 で得られた再焼成後の粉末の粒度分布を示すグラフである。  
【図 6】 比較例 1 で得られた再焼成後の粉末の粒度分布を示すグラフである。  
【図 7】 比較例 2 で得られた再焼成後の粉末の粒度分布を示すグラフである。  
【図 8】 実施例 4 で得られた再焼成後の粉末の粒度分布を示すグラフである。  
【図 9】 実施例 5 で得られた再焼成後の粉末の粒度分布を示すグラフである。

【符号の説明】

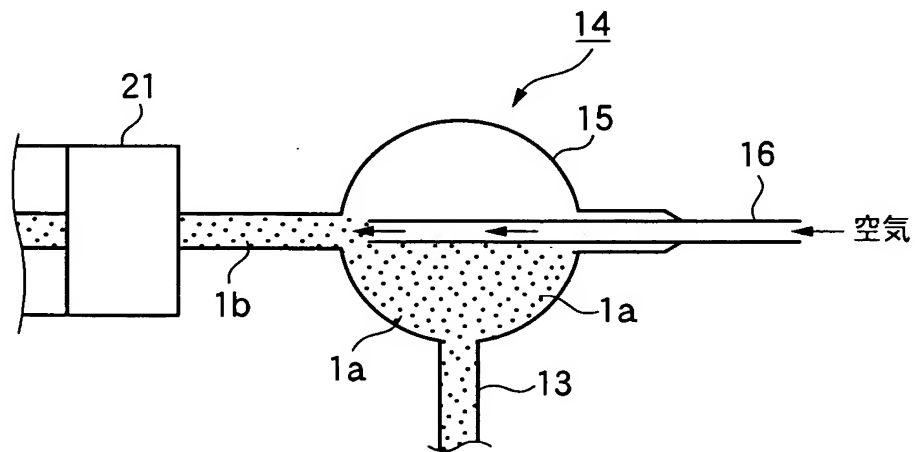
【0032】

- 1 原料水溶液
- 1 b 原料水溶液の微小液滴
- 10 貯蔵容器
- 11 超音波発生器
- 12 空気導入管
- 13 供給管
- 14 液滴選別部
- 15 本体
- 16 空気導入管
- 20 焼成炉
- 21 炉管
- 22 ヒータ
- 30 中空アルミナ粒子
- 30 a 外殻
- 30 b ゲル
- 30 c アルミナ
- 30 m 硝酸アルミニウムまたは硫酸アルミニウムの分子
- 40 アルカリ

【書類名】 図面  
【図 1】

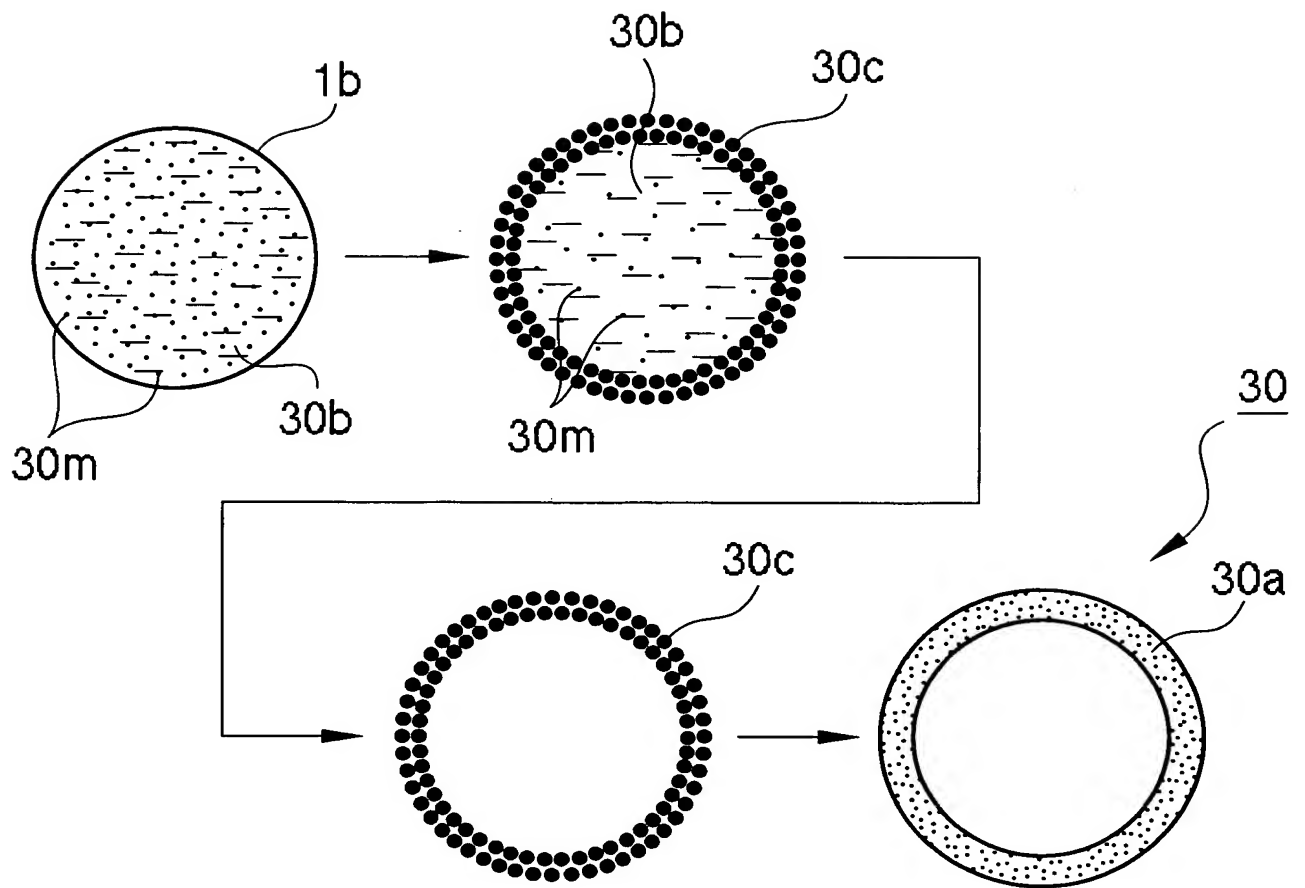


(A)

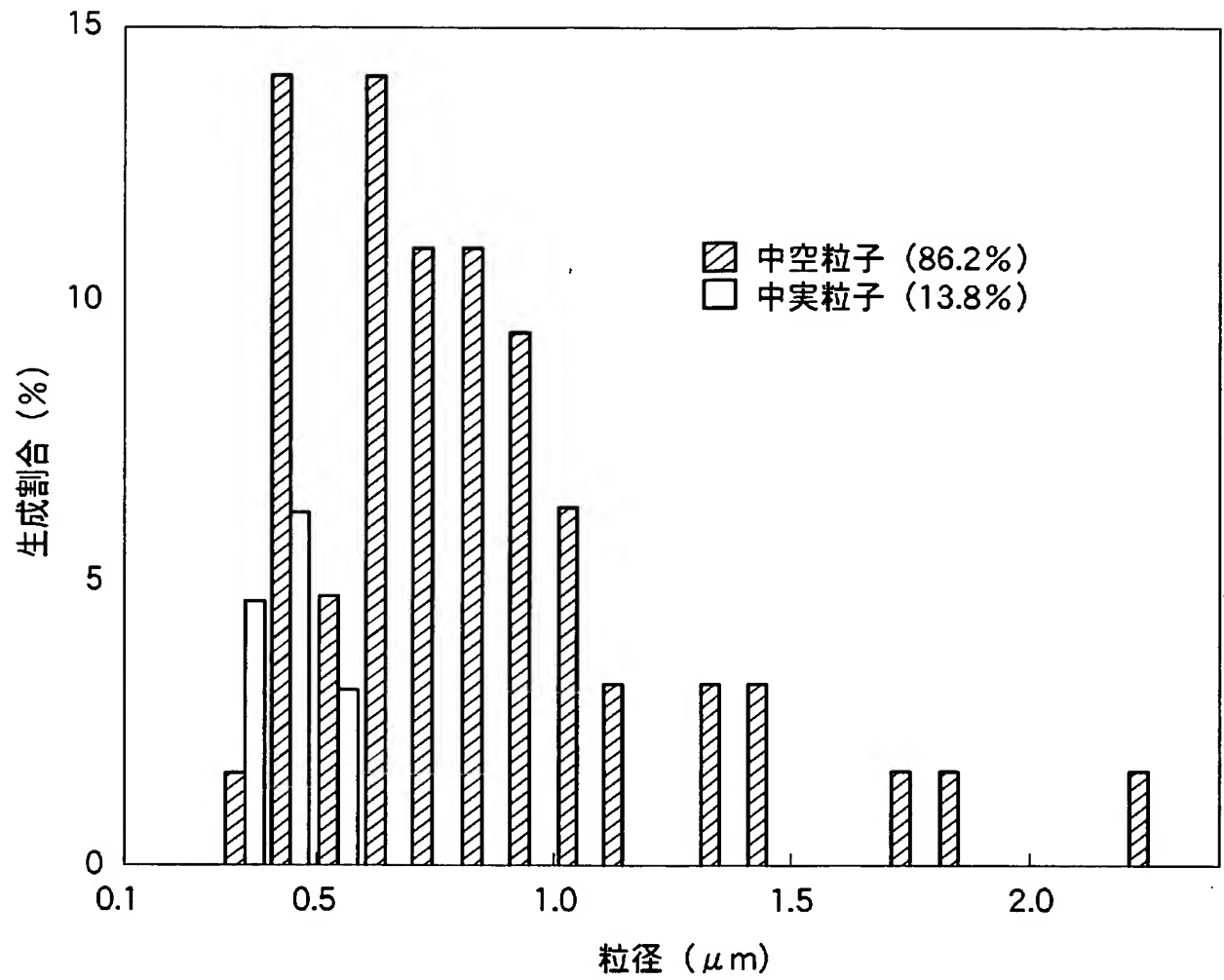


(B)

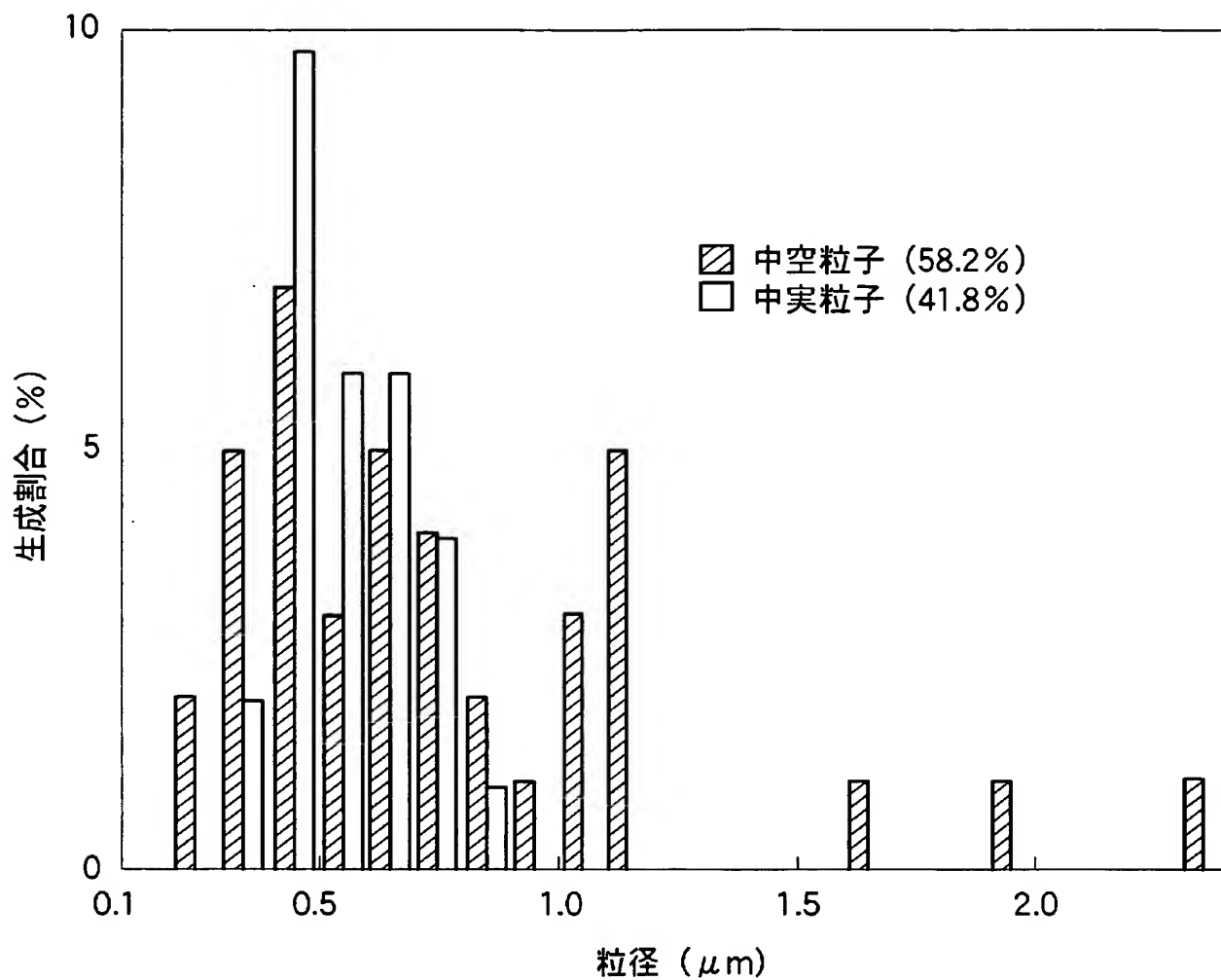
【図 2】



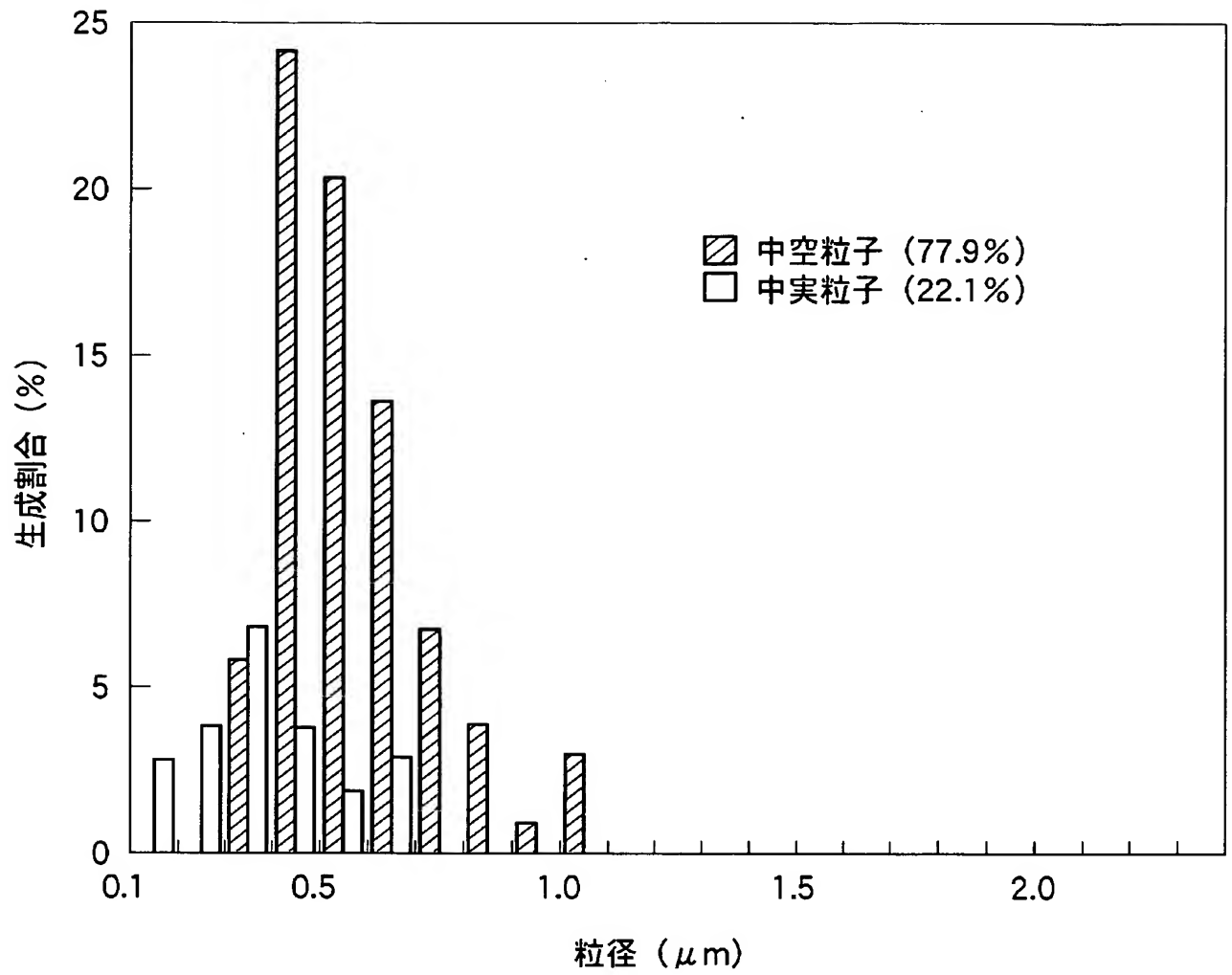
【図 3】



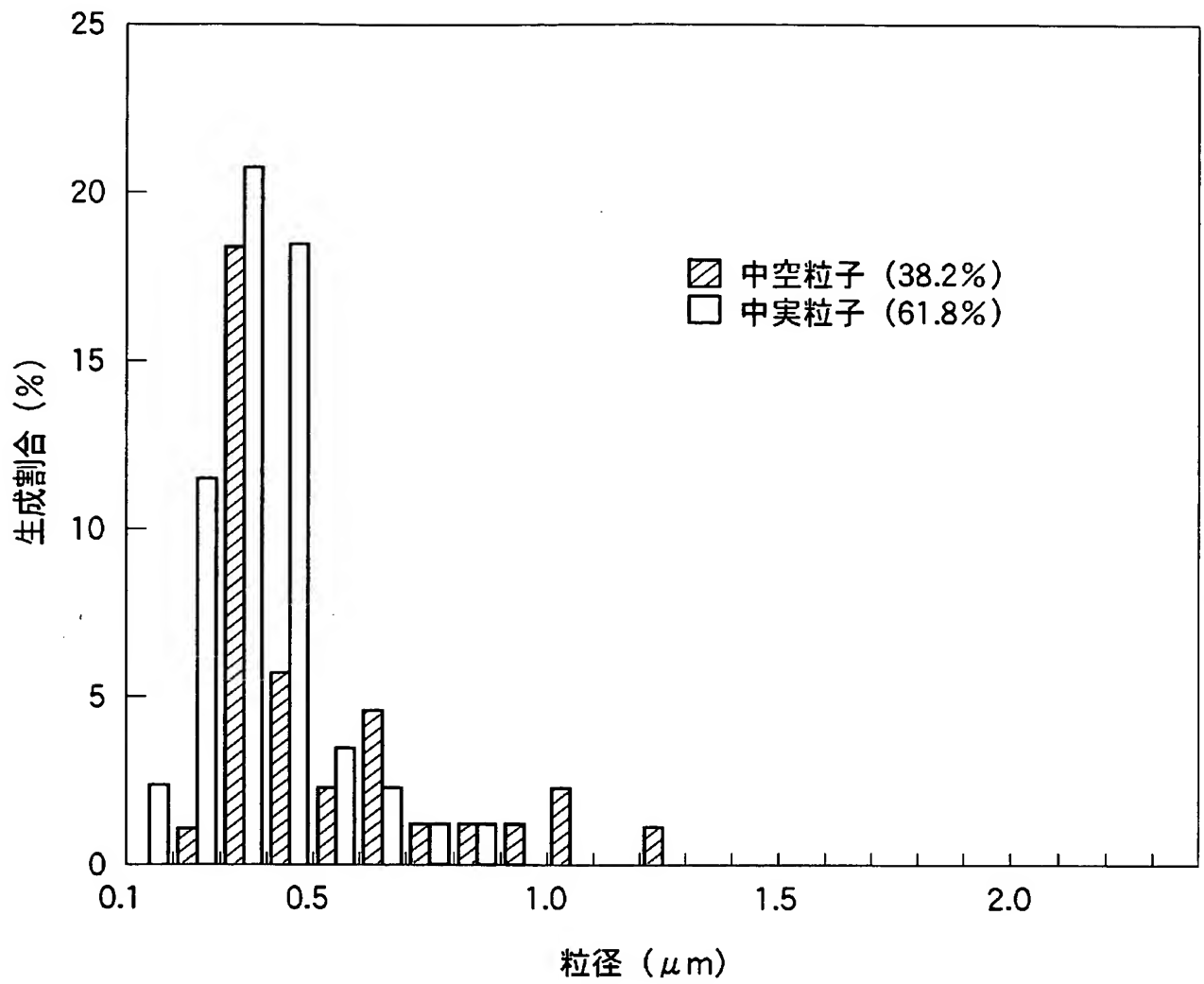
【図 4】



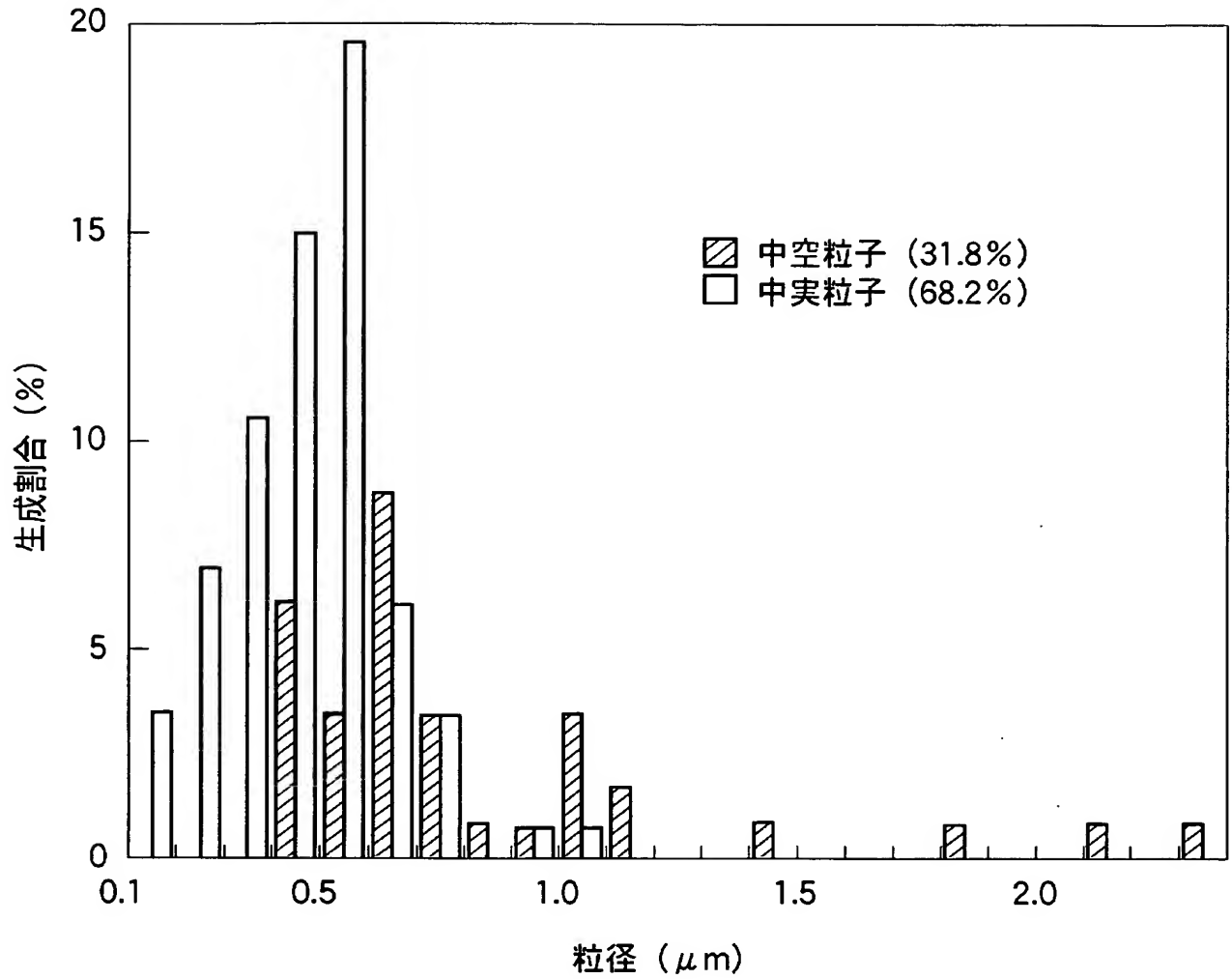
【図 5】



【図 6】

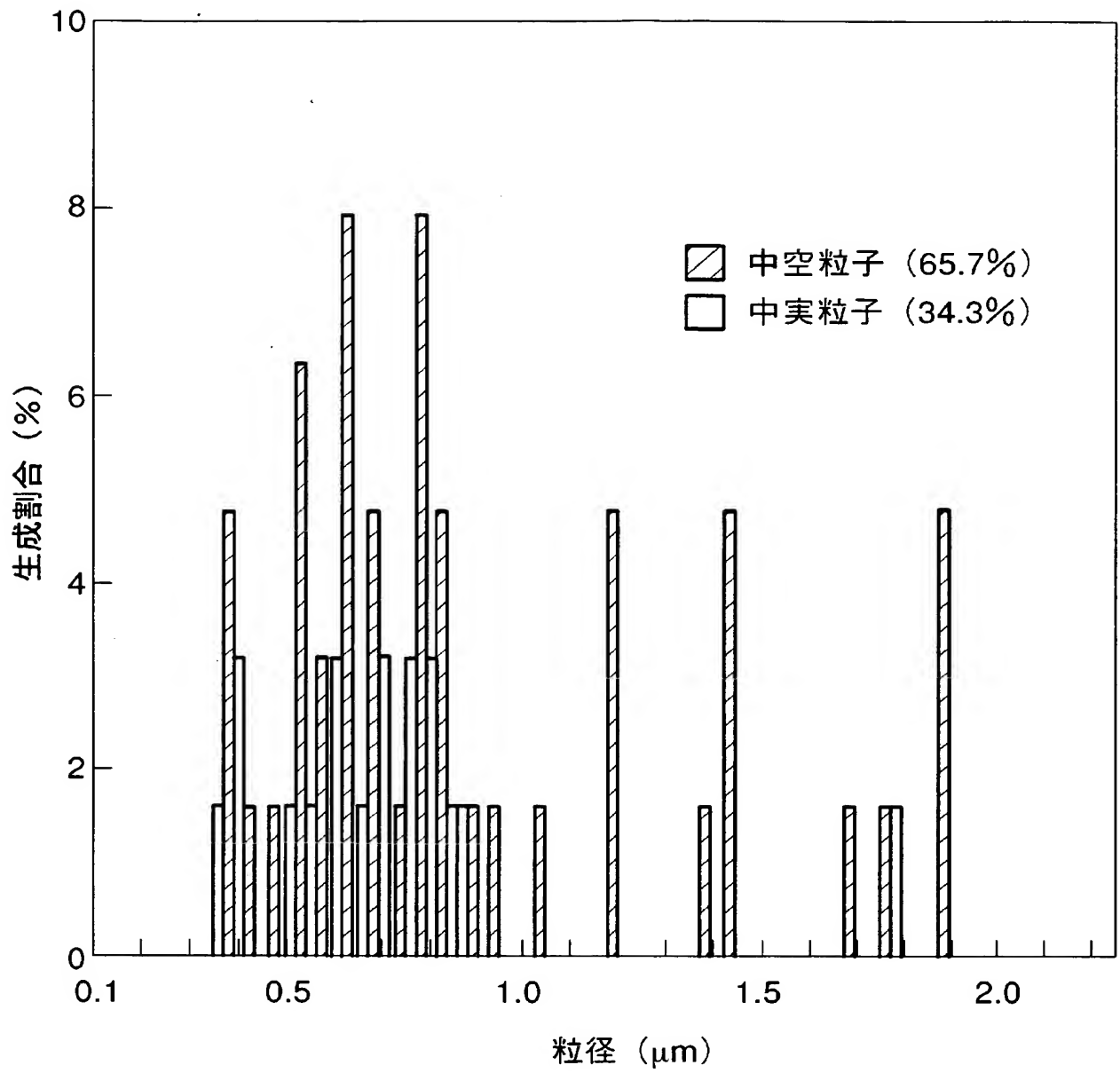


【図 7】

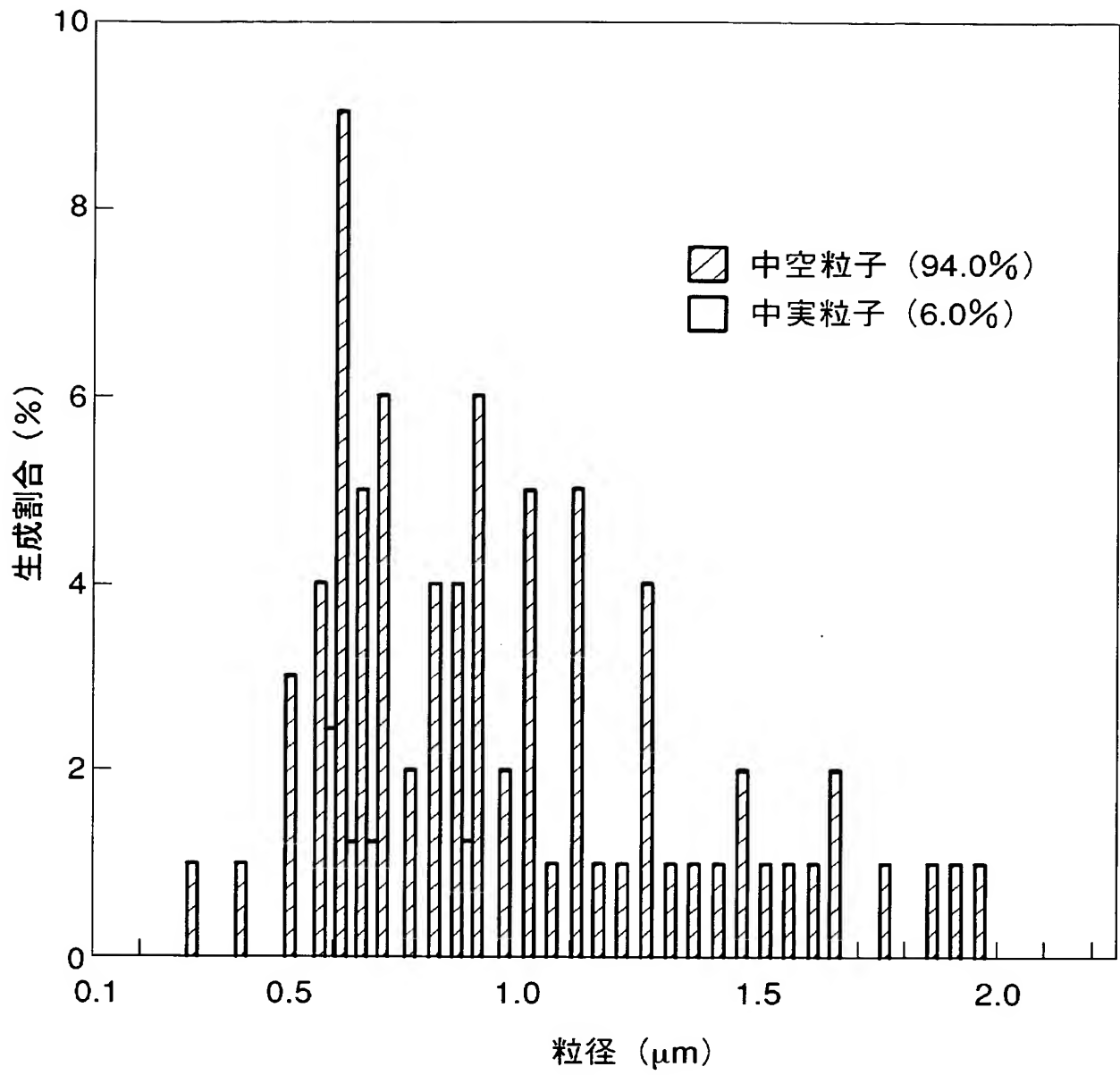




【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 中空アルミナ粒子の粒径制御が可能で、かつ中実粒子の生成が抑えられて中空粒子の生成割合が高い中空アルミナ粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 硝酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウムと、界面活性剤または有機酸を含む水溶液に超音波を照射して微小液滴を霧状に発生し、発生した微小液滴を気流により所定粒径以下の微小液滴のみを焼成炉に導入して空気中で焼成することを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-015734
受付番号	50400114213
書類名	特許願
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成 16 年 1 月 28 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000006895
【住所又は居所】	東京都港区三田 1 丁目 4 番 28 号
【氏名又は名称】	矢崎総業株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100105647
【住所又は居所】	東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	小栗 昌平

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100105474
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	本多 弘徳

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108589
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	市川 利光

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100115107
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	高松 猛

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100090343
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	栗宇 百合子



特願 2 0 0 4 - 0 1 5 7 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 8 9 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区三田1丁目4番28号

氏 名

矢崎総業株式会社